(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 013 620 A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
28.06.2000 Bulletin 2000/26

(21) Numéro de dépôt: **98124371.0**

(22) Date de dépôt: **22.12.1998**

(51) Int. Cl.[7]: **C03C 3/087**, C03C 3/095, C03C 4/02, C03C 4/08

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(71) Demandeur: **GLAVERBEL**
1170 Bruxelles (BE)

(72) Inventeurs:
- **Foguenne, Marc**
  5081 Saint-Denis (Namur) (BE)
- **Coster, Dominique**
  5032 Corroy-le-Chateau (BE)

(74) Mandataire:
Vandenberghen, Lucienne et al
Glaverbel - Center R. & D.,
Department Industrial Property,
Rue de l'Aurore, 2
6040 Jumet (BE)

(54) Verre sodo-calcique à nuance bleue

(57) La présente invention concerne un verre coloré sodo-calcique à nuance bleue.

Il contient plus de 2% en poids de MgO, plus de 1.1 % en poids de Fe2O3, moins de 0.53% en poids de FeO et moins de 0.13% en poids de MnO2, présente sous illuminant A et pour une épaisseur de verre de 4 mm, une transmission lumineuse (TLA4) supérieure à 15%. une sélectivité (SE4) supérieure à 1.2 ainsi qu'une longueur d'onde dominante (λ_D) et une pureté d'excitation (P) telles qu'elles se situent dans un diagramme trichromatique CIE 1931 à l'intérieur d'un triangle dont les sommets sont définis par le point représentant la source d'illuminant C et les points dont les coordonnées (λ_D, P) sont respectivement (490,19) et (476, 49).

Ce verre convient particulièrement aux vitrages lateraux arrières, lunette arrière et toit ouvrant pour automobile.

BEST AVAILABLE COPY

EP 1 013 620 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un verre sodo-calcique coloré à nuance bleue, composé de constituants principaux, formateurs de verre et d'agents colorants.

[0002] L'expression "verre sodo-calcique" est utilisée ici dans le sens large et concerne tout verre qui contient les constituants suivants (pourcentages en poids):

Na_2O	10 à 20 %
CaO	0 à 16 %
SiO_2	60 à 75 %
K_2O	0 à 10 %
MgO	0 à 10 %
Al_2O_3	0 à 5 %
BaO	0 à 2 %
BaO + CaO + MgO	10 à 20 %
$K_2O + Na_2O$	10 à 20 %

[0003] Ce type de verre trouve un très large usage dans le domaine des vitrages pour le bâtiment ou l'automobile, par exemple. On le fabrique couramment sous forme de ruban par le procédé de flottage. Un tel ruban peut être découpé en feuilles qui peuvent ensuite être bombées ou subir un traitement de renforcement de leurs propriétés mécaniques, par exemple une trempe thermique.

[0004] Il est en général nécessaire de rapporter les propriétés optiques d'une feuille de verre à un illuminant standard. Dans la présente description, on utilise 2 illuminants standards. L'illuminant C et l'illuminant A définis par la Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.). L'illuminant C représente la lumière du jour moyenne ayant une température de couleur de 6700 K. Cet illuminant est surtout utile pour évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés au bâtiment. L'illuminant A représente le rayonnement d'un radiateur de Planck à une température d'environ 2856 K. Cet illuminant figure la lumière émise par des phares de voiture et est essentiellement destiné à évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés à l'automobile. La Commission Internationale de l'Eclairage a également publié un document intitulé "Colorimétrie, Recommandations Officielles de la C.I.E." (mai 1970) qui décrit une théorie selon laquelle les coordonnées colorimétriques pour la lumière de chaque longueur d'onde du spectre visible sont définies de manière à pouvoir être représentées sur un diagramme ayant des axes orthogonaux x et y, appelé diagramme trichromatique C.I.E. 1931. Ce diagramme trichromatique montre le lieu représentatif de la lumière de chaque longueur d'onde (exprimée en nanomètres) du spectre visible. Ce lieu est appelé "spectrum locus" et la lumière dont les coordonnées se placent sur ce spectrum locus est dite posséder 100 % de pureté d'excitation pour la longueur d'onde appropriée. Le spectrum locus est fermé par une ligne appelée ligne des pourpres qui joint les points du spectrum locus dont les coordonnées correspondent aux longueurs d'onde 380 nm (violet) et 780 nm (rouge). La surface comprise entre le spectrum locus et la ligne des pourpres est celle disponible pour les coordonnées trichromatiques de toute lumière visible. Les coordonnées de la lumière émise par l'illuminant C par exemple, correspondent à x = 0,3101 et y = 0,3162. Ce point C est considéré comme représentant de la lumière blanche et de ce fait a une pureté d'excitation égale à zéro pour toute longueur d'onde. Des lignes peuvent être tirées depuis le point C vers le spectrum locus à toute longueur d'onde désirée et tout point situé sur ces lignes peut être défini non seulement par ses coordonnées x et y, mais aussi en fonction de la longueur d'onde correspondent à la ligne sur laquelle il se trouve et de sa distance depuis le point C rapportée à la longueur totale de la ligne de longueur d'onde. Dès lors, la teinte de la lumière transmise par une feuille de verre coloré peut être décrite par sa longueur d'onde dominante et sa pureté d'excitation exprimée en pourcent.

[0005] Les coordonnées C.I.E. de lumière transmise par une feuille de verre coloré dépendront non seulement de la composition du verre mais aussi de son épaisseur. Dans la présente description, ainsi que dans les revendications, toutes les valeurs de la pureté d'excitation P et de la longueur d'onde dominante λ_D de la lumière transmise sont calculées à partir des transmissions spécifiques internes spectrales (TSI_λ) d'une feuille de verre de 5 mm d'épaisseur. La transmission spécifique interne spectrale d'une feuille de verre est régie uniquement par l'absorption du verre et peut être exprimée par la loi de Beer-Lambert:

[0006] $TSI_\lambda = e^{-E.A\lambda}$ où A_λ est le coefficient d'absorption du verre (en cm^{-1}) à la longueur d'onde considérée et E l'épaisseur du verre (en cm). En première approximation, TSI_λ peut également être représenté par la formule

$$(I_3 + R_2) / (I_1 - R_1)$$

où I_1 est l'intensité de la lumière visible incidente à une première face de la feuille de verre, R_1 est l'intensité de la lumière visible réfléchie par cette face, I_3 est l'intensité de la lumière visible transmise à partir de la seconde face de la

OCID: <EP 1013620A1 >

feuille de verre et R_2 est l'intensité de la lumière visible réfléchie vers l'intérieur de la feuille par cette seconde face.

[0007] Dans la description qui suit ainsi que dans les revendications, on utilise encore:

- la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A (TLA), mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TLA4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre les longueurs d'onde de 380 et 780 nm de l'expression: $\Sigma T_\lambda.E_\lambda.S_\lambda / \Sigma E_\lambda.S_\lambda$ dans laquelle T_λ est la transmission à la longueur d'onde λ, E_λ est la distribution spectrale de l'illuminant A et S_λ est la sensibilité de l'oeil humain normal en fonction de la longueur d'onde λ.
- la transmission énergétique totale (TE), mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TE4). Celle transmission totale est le résultat de l'intégration entre les longueurs d'onde 300 et 2500 nm de l'expression: $\Sigma T_\lambda.E_\lambda / \Sigma E_\lambda$ dans laquelle E_λ est la distribution énergétique spectrale du soleil à 30° au dessus de l'horizon.
- la sélectivité (SE), mesurée par le rapport de la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A et de la transmission énergétique totale (TLA/TE).
- la transmission totale dans l'ultraviolet, mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TUV4). Celle transmission totale est le résultat de l'intégration entre 280 et 380 nm de l'expression: $\Sigma T_\lambda.U_\lambda / \Sigma U_\lambda$. dans laquelle U_λ est la distribution spectrale du rayonnement ultraviolet ayant traversé l'atmosphère, déterminée dans la norme DIN 67507.

[0008] La présente invention concerne en particulier des verres sélectifs à nuance bleue. Ces verres peuvent être utilisés dans des applications architecturales ainsi que comme vitrages de wagons de chemin de fer et véhicules automobiles. En application architecturale, des feuilles de verre de 4 à 6 mm d'épaisseur seront généralement utilisées alors que dans le domaine automobile des épaisseurs de 1 à 5 mm sont couramment employées, en particulier pour la réalisation de vitrages latéraux et de toits ouvrants.

[0009] L'invention consiste en un verre coloré sodo-calcique à nuance bleue composé de constituants principaux formateurs de verre dont plus de 2% d'oxyde de magnésium et d'agents colorants, caractérisé en ce qu'il confient plus de 1.1% en poids de Fe2O3, moins de 0.53% en poids de FeO, moins de 0.13% d'oxyde de manganèse, possède une transmission lumineuse (TLA4) comprise entre 15% et 70%, une sélectivité (SE4) supérieure à 1.2 et présente une longueur d'onde dominante (λ_D) et une pureté d'excitation (P) telles qu'elles se situent dans un diagramme trichromatique CIE 1931 à l'intérieur d'un triangle dont les sommets sont définis par le point représentant la source d'illuminant C et les points dont les coordonnées (λ_D, P) sont respectivement (490,19) et (476, 49).

[0010] La combinaison de ces propriétés optiques est particulièrement avantageuse en ce qu'elle offre une nuance de couleur particulièrement esthétique tout en assurant une transmission suffisante de la lumière à travers du verre et une sélectivité élevée qui permet de limiter l'échauffement intérieur des volumes délimités par des vitrages selon l'invention.

[0011] Il est souhaitable que composants principaux formateurs du verre selon l'invention comprennent une concentration en MgO de plus de 2 % car ce composé favorise la fusion desdits constituants.

[0012] Quant au fer, il est présent dans la plupart des verres existant sur le marché, soit en tant qu'impureté, soit introduit délibérément comme agent colorant. La présence de Fe^{3+} confère au verre une légère absorption de la lumière visible de faible longueur d'onde (410 et 440 nm) et une très forte bande d'absorption dans l'ultraviolet (bande d'absorption centrée sur 380 nm), tandis que la présence d'ions Fe^{2+} provoque une forte absorption dans l'infrarouge (bande d'absorption centrée sur 1050 nm). Dès lors, lorsque la concentration en Fe^{2+} augmente, la valeur de TE diminue, ce qui fait augmenter celle de SE. Par ailleurs, les ions ferriques donnent au verre une légère coloration jaune, tandis que les ions ferreux donnent une coloration bleu vert plus prononcée. La teneur élevée en Fe2O3 du verre selon l'invention le rend donc bien étanche au rayonnement ultraviolet et sa faible teneur en FeO implique que le verre peut être réalisé au moyen d'un four traditionnel, pouvant être de grande capacité car son absorption limitée du rayonnement infrarouge ne fait pas obstacle à la diffusion de la chaleur dans un tel four. Or, l'utilisation de ce type de four est économique comparativement à celle de petits fours électriques auxquels il doit être habituellement recouru dans la fabrication de verres hautement sélectifs. Dans de tels cas en effet, les teneurs élevées en FeO le rendent difficile à fondre, nécessitant habituellement l'utilisation de fours électriques de faibles capacités..

[0013] Dans le but d'obtenir une sélectivité élevée, le verre selon l'invention contient également moins de 0.13% de MnO2 car cet agent par son rôle oxydant est défavorable à la sélectivité.

[0014] De préférence, le verre coloré selon la l'invention possède une longueur d'onde dominante (λ_D) et une pureté d'excitation (P) telles qu'elles se situent dans un diagramme trichromatique CIE 1931 à l'intérieur d'un triangle dont les sommets sont définis par le point représentant la source d'illuminant C et les points dont les coordonnées (λ_D, P) sont respectivement (490,19) et (480,38). Ceci correspond à des colorations considérées comme particulièrement esthétiques.

[0015] Plus préférablement encore, le verre selon l'invention possède une longueur d'onde dominante inférieure à 489 nm et/ou une pureté supérieure à 12%, ce qui correspond à des teintes particulièrement appréciées.

[0016] De préférence également, le verre selon l'invention offre une TUV4 inférieure à 10%. Une telle valeur permet d'éviter toute décoloration des objets situés dans un volume délimité par une surface vitrée par du verre selon

EPODOC: EP 1013620A1 1 >

l'invention. Cette propriété est particulièrement avantageuse dans le secteur automobile. Une faible transmission du rayonnement ultraviolet permet en effet d'éviter le vieillissement et la décoloration des garnitures intérieures des véhicules, constamment exposées à l'action du soleil.

[0017] Il est souhaitable que le verre selon l'invention présente une valeur rédox (Fe2+/Fetot) inférieure à 41%. De telles valeurs rendent le verre particulièrement facile à fondre dans des fours de verrerie classiques.

[0018] De préférence, le verre selon l'invention comprend en tant qu'agent colorant l'un au moins des éléments chrome, cobalt cérium, titane, sélénium et vanadium. L'utilisation de ces éléments permet d'ajuster les propriétés optiques du verre de façon optimale et contribue à obtenir un verre hautement sélectif.

[0019] On peut produire du verre ayant une coloration similaire à celle du verre selon l'invention en utilisant du nickel comme principal agent colorant. La présence de nickel présente cependant des inconvénients, spécialement lorsque le verre doit être produit par le procédé de flottage. Dans ce procédé, un ruban de verre chaud est acheminé le long de la surface d'un bain d'étain fondu de sorte que ses faces soient planes et parallèles. Afin d'éviter l'oxydation de l'étain à la surface du bain, qui conduirait à l'entraînement d'oxyde d'étain par le ruban, une atmosphère réductrice est maintenue au-dessus du bain. Lorsque le verre contient du nickel, celui-ci est partiellement réduit par cette atmosphère, ce qui donne naissance à un voile dans le verre produit. Cet élément est également peu propice à l'obtention d'une valeur élevée de la sélectivité du verre qui le contient car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine de l'infrarouge ce qui conduit à une valeur de TE importante. De plus, le nickel présent dans le verre peut donner lieu à la formation de NiS. Ce sulfure existe sous diverses formes cristallines, stables dans des domaines de températures différents, et dont les transformations l'une en l'autre sont néfastes lorsque le verre est renforcé par un traitement de trempe thermique, comme c'est le cas dans le domaine de l'automobile et pour certaines applications architecturales (balcons, allèges, ...). Dès lors, le verre selon l'invention ne contient pas de nickel.

[0020] Les effets des différents agents colorants envisagés individuellement, pour l'élaboration d'un verre sont les suivants (selon "Le Verre" de H. Scholze - traduit par J. Le Dû - Institut du Verre - Paris):

Cobalt: Le groupe $Co^{II}O_4$ produit une coloration bleu intense avec une longueur d'onde dominante quasi opposée à celle donnée par le chromophore fer-sélénium.

Chrome: La présence du groupe $Cr^{III}O_6$ donne naissance à des bandes d'absorption à 650 nm et donne une couleur vert clair. Une oxydation plus poussée donne naissance au groupe $Cr^{VI}O_4$ qui provoque une bande d'absorption très intense à 365 nm et donne une coloration jaune.

Cérium: La présence des ions cérium dans la composition permet d'obtenir une forte absorption dans le domaine ultra violet. L'oxyde de cérium existe sous deux formes: Ce^{IV} absorbe dans l'ultra violet autour de 240 nm et Ce^{III} absorbe dans l'ultra violet autour de 314 nm.

Sélénium: Le cation Se^{4+} n'a pratiquement pas d'effet colorant, tandis que l'élément non chargé SeO donne une coloration rose. L'anion Se^{2-} forme un chromophore avec les ions ferriques présents et confère de ce fait une couleur brun-rouge au verre.

Vanadium: Pour des teneurs croissantes en oxydes alcalins, la couleur vire du vert à l'incolore, ce qui est provoqué par l'oxydation du groupe $V^{III}O_6$ en $V^{V}O_4$.

Manganèse: apparaît dans le verre sous forme de $Mn^{II}O_6$ pratiquement incolore. Les verres riches en alcalin présentent toutefois une couleur violette à cause du groupe $Mn^{III}O_6$.

Titane: Le TiO2 dans les verres leur donne une coloration jaune. Pour de grandes quantités on peut même obtenir par réduction le groupe $Ti^{III}O_6$ qui colore en violet voire en marron.

[0021] Les propriétés énergétiques et optiques d'un verre contenant plusieurs agents colorants résultent donc d'une interaction complexe entre ceux-ci. En effet, ces agents colorants ont un comportement qui dépend fortement de leur état rédox et donc de la présence d'autres éléments susceptibles d'influencer cet état.

[0022] De préférence, le verre selon l'invention offre une sélectivité (SE4) supérieure à 1.6. Il est particulièrement remarquable d'obtenir un verre offrant une séléctivité si élevée alors qu'il présente une faible limite supérieure de la teneur en poids en FeO.

[0023] Un verre selon l'invention peut comprendre les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3:

Fe_2O_3	1.2 à 1.6 %
FeO	0.34 à 0.50 %
Co	0.0030 à 0.0100 %
Cr_2O_3	0 à 0.0200 %
V_2O_5	0 à 0.0500 %
Se	0 à 0.0020 %
CeO_2	0 à 0.5 %

)OCID: <EP 1013620A1 >

TiO2	0 à 1.5 %

[0024] Les éléments cérium et vanadium sont tout deux favorables à l'obtention de la faible valeur de transmission du rayonnement ultraviolet et infrarouge du verre selon l'invention. Quant à l'utilisation de chrome et de cérium, elle n'est pas défavorable à la préservation des parois réfractaires du four de fabrication du verre vis à vis desquelles ces éléments ne présentent pas de risques de corrosion.

[0025] De préférence cependant, le nombre d'agents colorants présents dans un tel verre est limité de manière a en faciliter la production. En particulier, il peut être avantageux d'éviter d'utiliser le sélénium qui est cher et s'incorpore dans le verre avec un faible rendement.

[0026] Dès lois, de préférence, ce verre peut comprendre les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3:

Fe_2O_3	1.2 à 1.5 %
FeO	0.34 à 0.45 %
Co	0.0030 à 0.0100 %
Cr_2O_3	0 à 0.0150 %
V_2O_5	0 à 0.0400 %

[0027] A ces compositions sont associées les propriétés optiques suivantes:

$35\ \% < TLA4 < 45\ \%$
$20\ \% < TE4 < 30\ \%$
$TUV4 < 9\ \%$
$\lambda_D > 483$ nm
$P > 12\ \%$

[0028] La gamme de transmission lumineuse ainsi définie rend le verre selon l'invention particulièrement utile pour éviter l'éblouissement par la lumière des phares d'automobiles lorsqu'il est utilisé pour des vitrages latéraux arrières ou comme lunette arrière de véhicules. La gamme de transmission énergétique correspondante apporte elle au verre sa haute sélectivité.

[0029] Un verre présentant les propriétés optiques ci-dessus est particulièrement approprié en tant que vitrage latéral arrière et lunette arrière de véhicules automobiles.

[0030] Un autre verre selon l'invention peut comprendre les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3:

Fe_2O_3	1.3 à 1.8 %
FeO	0.30 à 0.50 %
Co	0.0160 à 0.0270 %
Cr_2O_3	0 à 0.0200 %
V_2O_5	0 à 0.0500 %
Se	0 à 0.0040 %
CeO_2	0 à 0.5 %

[0031] A ces gammes de compositions sont associées les propriétés optiques suivantes:

$16\ \% < TLA4 < 24\%$
$12\ \% < TE4 < 18\ \%$
$TUV4 < 5\ \%$
$476 < \lambda_D < 483$ nm
$P > 18\ \%$

[0032] De tels verres conviennent particulièrement à la réalisation de toits ouvrants de véhicules automobiles.

[0033] Le verre selon l'invention peut être revêtu d'une couche d'oxydes métalliques réduisant son échauffement par le rayonnement solaire et par conséquent celui de l'habitacle d'un véhicule utilisant un tel verre comme vitrage.

[0034] Les verres selon la présente invention peuvent être fabriqués par des procédés traditionnels. En tant que matières premières, on peut utiliser des matières naturelles, du verre recyclé, des scories ou une combinaison de ces matières. Les colorants ne sont pas nécessairement ajoutés dans la forme indiquée, mais cette manière de donner les quantités d'agents colorants ajoutées, en équivalents dans les formes indiquées, répond à la pratique courante. En pra-

...SDOCID: <EP 1013620A1 ...>

tique, le fer est ajouté sous forme de potée, le cobalt est ajouté sous forme de sulfate hydraté, tel que $CoSO_4.7H_20$ ou $CoSO_4.6H_20$, le chrome est ajouté sous forme de bichromate tel que $K_2Cr_2O_7$. Le cérium est introduit sous forme d'oxyde ou de carbonate. Quant au vanadium, on l'introduit sous forme d'oxyde ou de vanadate de sodium. Le sélénium, lorsqu'il est présent, est ajouté sous forme élémentaire ou sous forme de sélénite tel que Na_2SeO_3 ou $ZnSeO_3$.

[0035] D'autres éléments sont parfois présents en tant qu'impuretés dans les matières premières utilisées pour fabriquer le verre selon l'invention que ce soit dans les matières naturelles, dans le verre recyclé ou dans les scories, mais lorsque ces impuretés ne confèrent pas au verre des propriétés se situant hors des limites définies ci-dessus, ces verres sont considérés comme conformes à la présente invention. La présente invention sera illustrée par les exemples spécifiques de propriétés optiques et de compositions qui suivent.

EXEMPLES 1 à 88

[0036] Le tableau I donne à titre indicatif et non limitatif la composition de base du verre ainsi que les constituants de la charge vitrifiable à fondre pour produire les verres selon l'invention. Les tableaux IIa, IIb, IIc, IId donnent les propriétés optiques et les proportions en poids des agents colorants d'un verre comprenant respectivement le sélénium, le cérium, le titane ou aucun de ces éléments parmi ses agents colorants. Ces proportions sont déterminées par fluorescence X du verre et converties en l'espèce moléculaire indiquée.

[0037] Le mélange vitrifiable peut, si nécessaire, contenir un agent réducteur tel que du coke, du graphite ou du laitier ou un agent oxydant tel que du nitrate. Dans ce cas, les proportions des autres matériaux sont adaptées afin que la composition du verre demeure inchangée.

TABLEAU I

Analyse du verre de base		Constituants du verre de base	
SiO_2	71.5 à 71.9 %	Sable	571.3
Al_2O_3	0.8 %	Feldspath	29.6
CaO	8.8 %	Chaux	35.7
MgO	4.2 %	Dolomie	167.7
Na_2O	14.1 %	Na_2CO_3	189.4
K_2O	0.1 %	Sulfate	5.0
SO_3	0.05 à 0.45 %		

DCID: <EP_____1013620A1_I_>

TABLEAU IIa

N° ex.	Fe2O3 (%)	FeO (%)	Co (ppm)	Cr2O3 (ppm)	V2O5 (ppm)	Se (ppm)	MnO2 (ppm)	TLA4 (%)	TE4 (%)	TUV4 (%)	SE4	λ_o (nm)	P (%)
1	1.55	0.42	100	traces	102	10	50	29.47	17.62	2.99	1.67	488.89	15.13
2	1.65	0.45	108	25	traces	5	75	27.78	15.93	2.45	1.74	488.26	19.32
3	1.51	0.42	88	15	58	8	100	32.04	18.55	3.44	1.72	489.59	14.90
4	1.62	0.43	120	traces	traces	12	50	25.27	15.73	2.51	1.60	487.5	16.84
5	1.39	0.47	54	traces	traces	5	100	37.32	19.12	4.87	1.95	489.94	15.62
6	1.42	0.49	65	traces	traces	4	150	35.19	17.84	4.70	1.97	488.54	18.60
7	1.40	0.32	88	traces	traces	2	200	38.78	24.33	4.15	1.59	487.09	17.59
8	1.72	0.49	121	25	traces	14	60	21.39	12.38	1.91	1.72	489.28	15.64
9	1.68	0.49	145	25	50	20	80	16.61	10.91	2.06	1.52	487.28	16.40
10	1.44	0.38	72	traces	traces	2	90	38.40	22.18	4.04	1.73	488.94	16.27
11	1.39	0.45	65	traces	traces	5	75	36.55	19.51	4.80	1.87	488.72	16.93
12	1.41	0.39	84	traces	traces	12	150	33.84	20.33	4.31	1.66	489.15	12.65
13	1.81	0.47	135	41	10	12	120	19.31	11.78	1.05	1.63	489.08	17.07
14	1.91	0.45	146	36	21	2	30	19.95	12.15	0.10	1.64	487.59	23.76
15	1.89	0.42	147	traces	traces	8	65	19.53	12.81	0.10	1.52	487.64	19.73
16	1.29	0.33	80	17	25	6	45	39.42	24.69	6.88	1.59	488.06	14.97
17	1.27	0.45	51	traces	traces	7	60	38.42	18.71	7.70	2.05	489.79	14.49
18	1.15	0.31	78	traces	12	12	80	40.14	26.05	8.39	1.54	487.39	12.25
19	1.31	0.38	95	traces	traces	8	90	33.74	20.49	6.86	1.64	486.41	18.22

EDOCID: <EP 1013620A1 >

N° ex.	Fe2O3 (%)	FeO (%)	Co (ppm)	Cr2O3 (ppm)	V2O5 (ppm)	Se (ppm)	MnO2 (ppm)	TLA4 (%)	TE4 (%)	TUV4 (%)	SE4	λ_D (nm)	P (%)
20	1.39	0.45	77	traces	traces	3	100	35.44	19.22	4.75	1.84	487.21	20.43
21	1.41	0.39	102	traces	15	15	150	30.41	19.19	4.21	1.58	487.33	13.85
22	1.65	0.42	145	41	10	7	250	22.76	15.07	2.22	1.51	485.87	23.40
23	1.91	0.45	146	traces	traces	5	300	19.48	12.06	0.03	1.61	487.35	22.24
24	1.89	0.42	147	traces	traces	2	450	21.25	13.49	0.10	1.57	486.87	23.86
25	1.21	0.34	148	26	traces	34	200	22.01	16.72	0.17	1.31	489.51	11.67
26	1.34	0.38	175	23	traces	36	150	17.62	13.10	0.45	1.34	488.64	10.39
27	1.35	0.34	176	22	traces	32	50	17.32	14.02	0.23	1.23	489.25	8.85
28	1.23	0.36	210	traces	traces	28	75	13.70	10.63	0.04	1.28	485.77	11.51
29	1.31	0.34	204	traces	traces	28	90	15.09	12.56	0.08	1.20	484.49	12.75
30	1.32	0.34	230	10	traces	8	60	20.11	14.59	0.01	1.37	483.25	28.35
31	1.50	0.32	195	12	traces	12	250	22.13	17.19	0.23	1.28	487.62	15.01
32	1.78	0.35	205	traces	traces	5	300	21.72	15.04	0.19	1.44	488.9	16.91
33	1.82	0.34	231	traces	traces	8	350	16.13	13.08	0.00	1.23	487.41	20.42
34	1.34	0.34	225	traces	traces	20	100	17.51	13.51	0.19	1.29	483.81	18.68
35	1.27	0.35	235	traces	traces	12	200	17.87	13.44	0.60	1.32	482.65	27.77
36	1.31	0.36	169	15	20	28	50	24.22	14.64	0.31	1.65	488.51	4.80
37	1.25	0.37	177	traces	traces	26	100	23.37	14.03	1.05	1.66	489.15	8.44
38	1.29	0.32	228	traces	traces	13	80	20.34	15.63	0.28	1.30	483.01	24.17
39	1.32	0.29	223	traces	traces	13	200	22.59	17.69	0.14	1.27	483.48	21.52

DCID: <EP_____1013620A1_I_>

TABLEAU IIb

N° ex.	Fe2O3 (%)	FeO (%)	Co (ppm)	Cr2O3 (ppm)	V2O5 (ppm)	CeO2 (%)	MnO2 (ppm)	TLA4 (%)	TE4 (%)	TUV4 (%)	SE4	λ_D (nm)	P (%)
40	1.20	0.37	52	traces	traces	0.047	300	47.47	25.84	8.65	1.83	489.46	15.29
41	1.15	0.35	65	38	29	0.239	250	44.35	25.18	7.40	1.76	488.84	16.57
42	1.71	0.45	128	27	traces	0.482	150	24.73	13.83	1.80	1.78	489.65	19.52
43	1.45	0.39	112	38	traces	0.244	100	33.63	20.72	5.60	1.62	488.37	19.27
44	1.83	0.38	145	40	50	0.245	50	26.65	16.82	1.34	1.58	489.12	19.46
45	1.21	0.29	75	traces	traces	0.243	100	46.03	29.14	6.54	1.57	488.28	15.08

TABLEAU IIc

N° ex.	Fe2O3 (%)	FeO (%)	Co (ppm)	V2O5 (ppm)	Cr2O3 (ppm)	Se(ppm)	TiO2 (%)	MnO2 (ppm)	TLA4 (%)	TE4 (%)	TUV4 (%)	SE4	λ_D (nm)	P (%)
46	1,49	0,37	211	traces	traces	8	1,03	100	16,30	13,05	0,00	1,24	485,11	24,60
47	1,35	0,29	195	traces	traces	5	0,95	250	25,13	20,08	1,37	1,25	484,88	23,00
48	1,52	0,32	175	traces	traces	traces	1,12	50	27,18	18,70	0,31	1,45	487,10	21,40

TABLEAU IId

N° ex.	Fe2O3 (%)	FeO (%)	Co (ppm)	Cr2O3 (ppm)	V2O5 (ppm)	MnO2 (ppm)	TLA4 (%)	TE4 (%)	TUV4 (%)	SE4	λ_D (nm)	P (%)
49	1.26	0.33	67	77	7	100	42.70	25.47	7.60	1.67	488.90	16.84
50	1.44	0.32	92	5	410	200	37.17	23.47	3.70	1.58	489.20	16.81
51	1.27	0.31	78	89	312	300	40.69	25.57	6.10	1.59	489.20	16.59
52	1.29	0.31	67	74	7	400	43.43	26.77	7.20	1.62	489.20	15.78
53	1.28	0.32	67	81	7	250	42.91	25.97	7.20	1.65	489.20	16.22
54	1.28	0.29	68	77	7	100	43.64	27.27	7.00	1.59	489.40	15.37
55	1.28	0.32	67	79	7	50	43.17	26.17	7.10	1.64	489.40	15.79
56	1.27	0.32	60	81	7	50	43.37	26.07	7.00	1.66	489.40	15.87
57	1.27	0.30	76	102	326	75	41.05	25.77	6.00	1.59	489.70	15.99
58	1.15	0.35	70	10	50	100	42.66	24.78	8.30	1.72	486.17	20.73
59	1.16	0.38	50	traces	traces	200	44.83	24.00	8.49	1.86	487.46	18.47
60	1.15	0.37	27	traces	15	250	49.55	26.06	8.60	1.90	490.04	14.03
61	1.20	0.37	51	traces	22	100	44.95	24.73	8.32	1.81	488.48	16.73

DID: <EP_____1013620A1_I_>

N° ex.	Fe2O3 (%)	FeO (%)	Co (ppm)	Cr2O3 (ppm)	V2O5 (ppm)	MnO2 (ppm)	TLA4 (%)	TE4 (%)	TUV4 (%)	SE4	λ_D (nm)	P (%)
68	1.45	0.47	80	96	12	100	32.30	15.63	5.33	2.06	489.23	20.36
69	1.42	0.34	95	23	92	50	36.79	23.02	5.01	1.59	487.65	19.22
70	1.51	0.36	65	traces	15	100	35.54	21.48	3.12	1.65	488.43	18.25
71	1.48	0.37	55	32	traces	50	36.75	21.62	3.62	1.69	489.52	17.12
72	1.55	0.49	50	traces	traces	75	33.09	16.90	3.38	1.95	489.12	19.89
73	1.40	0.49	27	traces	traces	150	37.53	18.53	4.79	2.02	489.44	18.90
74	1.40	0.40	95	traces	traces	200	35.46	20.84	4.38	1.70	485.81	23.57
75	1.39	0.38	102	traces	traces	250	35.57	21.52	4.45	1.65	485.26	24.11
76	1.55	0.36	80	10	25	100	37.19	21.94	3.04	1.69	489.61	16.28
77	1.61	0.38	125	31	28	50	29.31	18.56	2.45	1.57	486.34	23.86
78	1.78	0.44	116	traces	98	100	26.82	15.42	1.06	1.73	488.15	21.63
79	1.69	0.34	137	31	traces	150	27.91	18.74	1.67	1.48	486.30	23.49
80	1.75	0.31	165	17	36	50	24.05	17.93	0.85	1.34	484.95	26.81
81	1.27	0.42	74	traces	traces	75	38.90	22.20	8.25	1.75	485.80	22.90
82	1.24	0.44	81	traces	traces	100	36.94	20.86	7.75	1.77	485.50	24.33
83	1.27	0.39	71	traces	traces	150	40.72	23.55	8.18	1.73	486.40	20.87
84	1.29	0.33	90	traces	25	1000	36.18	23.50	6.44	1.54	489.52	11.28
85	1.35	0.45	81	15	traces	1250	33.60	17.15	6.37	1.96	488.72	16.35
86	1.15	0.34	161	18	21	789	24.76	19.63	54.99	1.26	486.47	14.01
87	1.51	0.35	244	traces	traces	1200	20.00	15.63	2.73	1.28	480.76	31.63
88	1.41	0.40	98	traces	225	1250	34.05	20.19	3.38	1.69	487.38	20.77

Revendications

1. Verre coloré sodo-calcique à nuance bleue composé de constituants principaux formateurs de verre dont plus de

2% d'oxyde de magnésium et d'agents colorants, caractérisé en ce qu'il contient plus de 1.1% en poids de Fe2O3, moins de 0.53% en poids de FeO, moins de 0.13% d'oxyde de manganèse, possède une transmission lumineuse (TLA4) comprise entre 15% et 70%, une sélectivité (SE4) supérieure à 1.2 et présente une longueur d'onde dominante (λ_D) et une pureté d'excitation (P) telles qu'elles se situent dans un diagramme trichromatique CIE 1931 à l'intérieur d'un triangle dont les sommets sont définis par le point représentant la source d'illuminant C et les points dont les coordonnées (λ_D, P) sont respectivement (490,19) et (476, 49).

2. Verre coloré selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une longueur d'onde dominante inférieure à 489 nm, et/ou une pureté (P) supérieure à 12%.

3. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en cequ'il présente une TUV4 inférieure à 10%.

4. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il présente une valeur rédox inférieure à 41%.

5. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend en tant qu'agents colorants l'un au moins des éléments Cr, Co, Se, Ce, V, Ti.

6. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il possède une longueur d'onde dominante (λ_D) et une pureté d'excitation (P) telles qu'elles se situent dans un diagramme trichromatique CIE 1931 à l'intérieur d'un triangle dont les sommets sont définis par le point représentant la source d'illuminant C et les points dont les coordonnées (λ_D, P) sont respectivement (490,19) et (480,38).

7. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractéridé en ce qu'il offre une sélectivité (SE4) supérieure à 1.6.

8. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3:

Fe_2O_3	1.2 à 1.6 %
FeO	0.34 à 0.50 %
Co	0.0030 à 0.0100 %
Cr_2O_3	0 à 0.0200 %
V_2O_5	0 à 0.0500 %
Se	0 à 0.0020 %
CeO_2	0 à 0.5 %
TiO2	0 à 1.5 %

9. Verre coloré selon la revendications 8, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3:

Fe_2O_3	1.2 à 1.5 %
FeO	0.34 à 0.45 %
Co	0.0030 à 0.0100 %
Cr_2O_3	0 à 0.0150 %
V_2O_5	0 à 0.0400 %

10. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce qu'il présente les propriétés optiques suivantes:

35 % < TLA4 < 45 %
20 % < TE4 < 30 %
TUV4 < 9 %
λ_D > 483 nm
P > 12 %

11. Verre coloré selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents

)CID: <EP_____1013620A1 I >

colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3:

Fe_2O_3	1.3 à 1.8 %
FeO	0.30 à 0.50 %
Co	0.0160 à 0.0270 %
Cr_2O_3	0 à 0.0200 %
V_2O_5	0 à 0.0500 %
Se	0 à 0.0040 %
CeO_2	0 à 0.5 %

12. Verre coloré selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il présente les propriétés optiques suivantes:

    16 % < TLA4 < 24%
    12 % < TE4 < 18 %
    TUV4 < 5 %
    476 < λ_D < 483 nm
    P > 18 %

13. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il forme un vitrage pour automobile.

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 12 4371

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
E	EP 0 887 320 A (GLAVERBEL) 30 décembre 1998 * revendications; exemples 21-24,28 *	1-9,13	C03C3/087 C03C3/095 C03C4/02 C03C4/08
X	EP 0 536 049 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 7 avril 1993 * revendications; exemples 2,10 *	1,5,8,9	
A	GB 2 304 709 A (GLAVERBEL) 26 mars 1997 * revendications *	1-13	
A	US 5 411 922 A (JONES JAMES V) 2 mai 1995 * revendications; exemples 3,11; tableau 3 *	1-13	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)

C03C

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
BERLIN	27 mai 1999	Kuehne, H-C

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

.CID: <EP_____1013620A1_I_>

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO. EP 98 12 4371

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits members sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-05-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0887320 A	30-12-1998	LU 90084 A	28-12-1998
		CZ 9802032 A	13-01-1999
		JP 11071131 A	16-03-1999
		PL 327003 A	04-01-1999
EP 0536049 A	07-04-1993	FR 2682101 A	09-04-1993
		AT 156103 T	15-08-1997
		CA 2097189 A	04-04-1993
		CZ 9301210 A	18-05-1994
		DE 69221244 D	04-09-1997
		DE 69221244 T	19-03-1998
		DK 536049 T	09-03-1998
		EP 0768284 A	16-04-1997
		ES 2107515 T	01-12-1997
		WO 9307095 A	15-04-1993
		JP 6503300 T	14-04-1994
		PL 299429 A	21-03-1994
		PL 170583 B	31-01-1997
		SK 70593 A	06-10-1993
		US 5545596 A	13-08-1996
		US 5582455 A	10-12-1996
GB 2304709 A	26-03-1997	LU 88653 A	04-10-1996
		BE 1009572 A	06-05-1997
		BR 9604208 A	26-05-1998
		CZ 9602609 A	11-06-1997
		DE 19636303 A	13-03-1997
		FR 2738240 A	07-03-1997
		IT T0960721 A	02-03-1998
		JP 9124341 A	13-05-1997
		NL 1003958 C	03-04-1997
		NL 1003958 A	11-03-1997
		PL 315934 A	17-03-1997
		PT 101913 A,B	30-04-1997
		SE 507978 C	03-08-1998
		SE 9603216 A	07-03-1997
		US 5877103 A	02-03-1999
US 5411922 A	02-05-1995	CA 2179607 A	06-07-1995
		DE 69406309 D	20-11-1997
		DE 69406309 T	19-02-1998
		EP 0737170 A	16-10-1996
		WO 9518075 A	06-07-1995
		JP 9509391 T	22-09-1997

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☑ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.